



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011133281/02, 09.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.08.2011

(45) Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ПУШКИНА Г.Я. и др. Применение ионообменника КМДФ для выделения РЗЭ из фосфатных и сульфатных растворов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Химические проблемы ядерной энергетики, 1992, вып.5, с.77-80. RU 2109686 C1, 27.04.1996. RU 2293134 C1, 10.02.2007. RU 2293781 C1, 20.02.2007. PL 272533 A, 20.02.1989. EP 0522234 A1, 13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US 2783125 A, 26.02.1957.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
ЦИС

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Смирнов Алексей Леонидович (RU),
Язев Валерий Афонасьевич (RU),
Иванько Виктор Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке апатитов, в частности к извлечению РЗЭ из фосфогипса. Способ включает приготовление пульпы из фосфогипса и сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте. Приготовление пульпы ведут из измельченного фосфогипса и сернокислого

раствора с $pH=0,5\div 2,5$ до соотношения Ж:Т (жидкое:твердое)= $4\div 7$. Сорбцию проводят непосредственно из пульпы фосфогипса на сорбенте с сульфокислотными функциональными группами в течение $5\div 7$ часов при отношении твердое:сорбент= $4\div 6$. Техническим результатом является высокая эффективность способа за счет увеличения извлечения РЗЭ минуя стадию фильтрации. 6 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)*C22B 3/08* (2006.01)*C22B 3/24* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011133281/02, 09.08.2011**(24) Effective date for property rights:
09.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **09.08.2011**(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, TsIS

(72) Inventor(s):

**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenij Vladimirovich (RU),
Smirnov Aleksej Leonidovich (RU),
Jazev Valerij Afonas'evich (RU),
Ivan'ko Viktor Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) METHOD OF EXTRACTING RARE-EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing compounds of rare-earth elements during complex processing of apatites, particularly extraction of rare-earth elements from phosphogypsum. The method involves preparation of pulp from phosphogypsum and sorption of rare-earth elements on a sorbent. The pulp is prepared from ground phosphogypsum and sulphuric acid solution

with pH=0.5-2.5 until achieving liquid:solid ratio of 4-7. Sorption is carried out directly from the phosphogypsum pulp on a sorbent with sulphuric acid functional groups for 5-7 hours with solid:sorbent ratio of 4-7.

EFFECT: high efficiency of the method owing to higher extraction of rare-earth elements without a filtration step.

6 tbl, 6 ex

Изобретение относится к технологии получения соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке апатитов, в частности к получению концентрата РЗЭ из фосфогипса.

В мировой практике разложение апатита проводят в основном по сернокислотной схеме с получением экстракционной фосфорной кислоты. При этом основным отходом является фосфогипс (сульфат кальция, загрязненный примесями P_2O_5 , F, Fe, Al, Sr, РЗЭ), в который переходит до 75% РЗЭ, содержащихся в апатите.

Ежегодно в стране направляются в отвалы миллионы тонн фосфогипса с содержанием около 0,5% РЗЭ в виде оксидов. Однако известные способы извлечения РЗЭ из фосфогипса, предусматривающие его обработку различными реагентами - растворами карбоната аммония с последующим растворением образовавшегося карбоната кальция в азотной кислоте, растворами фосфорной и азотной кислот, растворами сульфата аммония в присутствии серной кислоты, не нашли применения в промышленности из-за высоких затрат на реагенты, а также высоких энерго- и трудозатрат при получении концентратов РЗЭ. Поэтому, разработка способа извлечения РЗЭ из фосфогипса, обеспечивающего рентабельность переработки многотоннажных отходов с получением товарных продуктов, является чрезвычайно актуальной задачей.

Наиболее эффективно для обработки фосфогипса применение растворов серной кислоты, позволяющих не только полно извлекать РЗЭ, но и получать отмытый от примесей сульфат кальция, пригодный в производстве вяжущих.

Известен способ извлечения РЗЭ из фосфогипса раствором серной кислоты с концентрацией 22-30 мас.% при Ж:Т=1,8-2,2 с извлечением РЗЭ и натрия в раствор, отделением нерастворимого остатка, повышением степени пересыщения раствора по РЗЭ путем обеспечения содержания натрия в растворе 0,4-1,2 г/л с дальнейшей кристаллизацией концентрата РЗЭ и его отделением от маточного раствора. Однако предложенный способ выделения РЗЭ из сернокислых растворов осложнен вследствие высоких затрат на реагенты (сульфат натрия), а также высоких энерго- и трудозатрат при получении концентратов, связанных с фильтрацией и промывкой осадков [Локшин Э.П., Калинин В.Т., Ивлев К.Г., Левин Б.В., Погребняк О.С. Патент (19) RU (11) 2293781 (13) C1 Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. 2005].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ (прототип) извлечения РЗЭ из фосфогипса, включающий обработку фосфогипса раствором серной кислоты, фильтрацию пульпы фосфогипса и выделение из полученного раствора суммы РЗЭ [Пушкина Г.Я., Мельников П.П., Маликов В.А. и др. Применение ионообменника КМДФ для выделения РЗЭ из фосфатных и сульфатных растворов // Вопросы атомной науки из техники. Серия: Химические проблемы ядерной энергетики. - 1992. Вып.5. С.77-80.].

По прототипу, фосфогипс обрабатывают раствором серной кислоты с концентрацией 2N H_2SO_4 , при соотношении Ж:Т=3:1 в течение 1 часа. Затем, пульпу фосфогипса фильтруют. В результате трехстадийной обработки получают раствор с концентрацией 1,75 г/л РЗЭ, из которого РЗЭ выделяют сорбцией на сорбенте КМДФ, при отношении объем раствора:масса ионита = 10 мл/г в течение 4 ч. Степень извлечения РЗЭ из раствора не превышает 71%.

Основной недостаток способа - его нерентабельность вследствие низкой степени извлечения РЗЭ из раствора после обработки фосфогипса серной кислотой, высокой стоимости сорбента, наличие стадии фильтрации пульпы фосфогипса. Эта стадия

является трудоемким и энергоемким процессом, что делает экономически не выгодным извлечение РЗЭ этим способом. Кроме этого, на этой стадии происходит потеря РЗЭ за счет сокристаллизации с гипсом и осаждения двойных сульфатов РЗЭ.

Задачей настоящего изобретения является повышение степени извлечения РЗЭ в конечный продукт при сокращении затрат на осуществление способа.

Поставленная задача достигается согласно способу, который заключается в сорбционном извлечении редкоземельных элементов из фосфогипса с применением сорбента с сульфокислотными функциональными группами. Для этого сначала готовят пульпу фосфогипса измельчая его и растворяя в сернокислом растворе $\text{pH} = 0.5 \div 2$ до соотношения Ж:Т (жидкое:твердое) $= 4 \div 7$, и сорбцию проводят непосредственно из пульпы фосфогипса, минуя стадию фильтрации, в течение $5 \div 7$ часов, при отношении твердое:сорбент $= 4 \div 6$.

Применение сорбции из пульп (сорбционное выщелачивание) позволяет повысить степень извлечения РЗЭ из фосфогипса. Известно [Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч.2 / Под ред. Большакова К.А. М.: Высшая школа, 1976, 360 с.], что сернокислая среда способствует повторному осаждению растворенных РЗЭ в виде труднорастворимых двойных сульфатов, что уменьшает степень извлечения РЗЭ из фосфогипса серной кислотой. Постоянное нахождение сорбента в такой системе позволяет выводить растворенные ионы РЗЭ из раствора в фазу сорбента, тем самым смещая равновесие системы в сторону растворения как оксидов, так и двойных сульфатов РЗЭ. При этом достигается минимальное использование серной кислоты за счет подкисления пульпы фосфогипса ионами водорода функциональных групп сорбента.

Кроме того, низкая стоимость, распространенность, хорошие эксплуатационные характеристики для пульповых процессов и большая обменная емкость по РЗЭ сорбента с сульфокислотными функциональными группами, значительно увеличивают рентабельность процесса.

Уменьшение и увеличение pH пульпы фосфогипса сверх указанных нецелесообразно. В первом случае резко уменьшается сорбируемость РЗЭ, а, следовательно, и степень извлечения. При pH более 2,5 уменьшается растворимость оксидов РЗЭ находящихся в твердой части фосфогипса. При соотношении Ж:Т меньше 4 образуется плотная плохо промешиваемая пульпа фосфогипса, что осложняет процесс сорбции РЗЭ. При отношении Ж:Т больше 7 резко увеличиваются объемы растворов, что ведет к увеличению количества оборудования. В то же время положительных эффектов по извлечению РЗЭ не наблюдается. Максимальная сорбируемость РЗЭ достигается за время сорбции $5 \div 7$ часов. При времени контакта меньше 5 часов степень извлечения РЗЭ незначительна, при времени контакта более 7 часов увеличения степени извлечения не происходит. При отношении твердое:сорбент меньше 5 степень извлечения РЗЭ практически не изменяется. При увеличении этого показателя сверх 6 степень извлечения РЗЭ уменьшается.

Пример 1. Навеску сорбента с сульфокислотными функциональными группами в количестве 4 грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реактор и заливали ее пульпой фосфогипса, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) при соотношении Ж (сернокислый раствор):Т (фосфогипс) $= 5$ и выдерживали при перемешивании в течение 5 часов при различных pH при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в табл.1.

Таблица 1

Влияние pH на степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса.

№ п/п	рН	Степень извлечения РЗЭ, %
1	0,25	19,8
2	0,50	58,5
3	1,00	72,0
4	1,50	72,5
5	2,00	70,7
6	2,50	57,3
7	3,00	15,8

Пример 2. Навеску сорбента с сульфокислотными функциональными группами в количестве 4 грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реактор и заливали ее пульпой, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) при соотношении Ж:Т=5 и выдерживали при перемешивании в течение 5 часов, с рН пульпы фосфогипса = 1,5. Так же проводили опыт с такими же условиями, но без добавления сульфокатионита. Результаты исследований приведены в табл.2

Таблица 2			
Влияние сульфокатионита на степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса			
№ п/п	Позиция	Степень извлечения РЗЭ, %	Расход серной кислоты, г/г фосфогипса
р	С сульфокатионитом	73,3	0,00003
2	Без сульфокатионита	14,9	0,00005

Пример 3. Навеску сорбента с сульфокислотными функциональными группами в количестве 4 грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реактор и заливали ее пульпой, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) с рН, равным 1,5, и выдерживали при перемешивании в течение 5 часов при различных соотношениях Ж:Т при комнатной температуре, с постоянным поддержанием рН пульпы. Результаты исследований приведены в табл.3

Таблица 3			
Влияние соотношения Ж:Т на степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса			
№ п/п	Отношение Ж:Т	Степень извлечения РЗЭ, %	
1	3,0	60,1	
2	5,0	73,1	
3	6,0	73,3	
4	7,0	74,0	
5	9,0	74,1	

Пример 4. Навеску сорбента с сульфокислотными функциональными группами в количестве 3 грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реактор и заливали ее пульпой, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) при соотношении Ж:Т=5 и с рН=1,5 выдерживали при перемешивании в течение 3, 5, 6, 7, 9 часов при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в табл.4.

Таблица 4			
Влияние времени контакта на степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса			
№ п/п	Время контакта, час	Степень извлечения РЗЭ, %	
1	3	52,2	
2	5	72,8	
3	6	79,3	
4	7	80,7	
5	9	81,0	

Пример 5. Навеску сорбента с сульфокислотными функциональными группами в количестве 2,86; 3,33; 4,0; 5,0; 6,67 (соотношение твердое:сорбент равно соответственно 7, 6, 5, 4, 3) грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реактор и заливали ее пульпой, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) при соотношении Ж:Т=5 и рН=1,5 выдерживали при перемешивании в течение 5 часов при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в табл.5.

Влияние времени контакта на степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса			Таблица 5
№ п/п	Отношение твердое:сорбент	Степень извлечения, %	
1	3	51,5	
2	4	75,0	
3	5	75,2	
4	6	74,8	
5	7	71,1	

Пример 6. Навески сорбентов в количестве 4 грамм (в пересчете на абсолютно сухой вес) помещали в реакторы и заливали их пульпой, содержащей 20 грамм фосфогипса (в пересчете на абсолютно сухой) при соотношении Ж:Т=5 и рН 1,5 выдерживали при перемешивании в течение 5 часов при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в табл.6.

Извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса различными сорбентами			Таблица 6
№ п/п		Степень извлечения, %	
1	Сорбент с сульфокислотными функциональными группами (КУ-2)	72,5	
2	Фосфорнокислый катионит (КМДФ)	7,3	
3	Карбоксильный катионит (КМ-2П)	0	
4	Иминодиацетатный амфолит (АНКБ-35)	1,5	
5	Аминофосфорнокислый амфолит (АФИ-22)	9,8	

Таким образом, технический результат предложенного способа извлечения РЗЭ из фосфогипса определяется высокой эффективностью этого способа за счет увеличения извлечения РЗЭ при сорбционном выщелачивании, уменьшения использования серной кислоты, высокой емкости сорбента с сульфокислотными функциональными группами по РЗЭ, проведения процесса сорбции непосредственно из пульпы фосфогипса, минуя стадию фильтрации.

Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса, включающий приготовление пульпы из фосфогипса, сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте, отличающийся тем, что приготовление пульпы ведут из измельченного фосфогипса и сернокислого раствора с рН 0,5÷2,5 до соотношения Ж:Т (жидкое: твердое)=4÷7, и сорбцию проводят непосредственно из пульпы фосфогипса на сорбенте с сульфокислотными функциональными группами в течение 5÷7 ч при отношении твердое:сорбент=4÷6.